

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-222026

(43)Date of publication of application : 12.08.1994

(51)Int.Cl.

G01N 27/12

(21)Application number : 03-030936

(71)Applicant : TOYOTA MOTOR CORP

(22)Date of filing : 26.02.1991

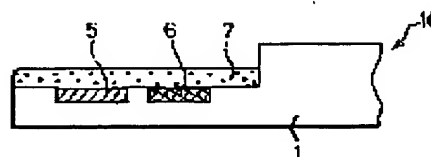
(72)Inventor : SUGIE JUNJI

## (54) OXIDE SEMICONDUCTOR GAS SENSOR

## (57)Abstract:

PURPOSE: To provide an oxide semiconductor gas sensor which can function stably over a wide temperature range without requiring any heater regardless of the temperature or lean/rich state of atmospheric gas and in which a thermister element can be fired integrally while exhibiting excellent durability.

CONSTITUTION: The oxide semiconductor gas sensor comprises a gas-sensitive layer 5 composed of a metal oxide semiconductor having resistance variable in response to the partial pressure of oxygen in the atmospheric gas formed on a substrate 1, and a temperature compensating thermister element 6 connected in series with a sensor element, wherein the temperature compensating thermister element 6 is composed of a mixture of an n-type oxide semiconductor and a p-type oxide semiconductor.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 31.05.1996

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 2811976

[Date of registration] 07.08.1998

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right] 07.08.2001

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-222026

(43)公開日・平成6年(1994)8月12日

(51)Int.Cl.<sup>5</sup>

識別記号

庁内整理番号

FI

技術表示箇所

G 0 1 N 27/12

B 7363-2J

審査請求 未請求 請求項の数1 OL (全5頁)

(21)出願番号 特願平3-30936

(22)出願日 平成3年(1991)2月26日

(71)出願人 000003207

トヨタ自動車株式会社

愛知県豊田市トヨタ町1番地

(72)発明者 杉江 順次

愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動

車株式会社内

(74)代理人 弁理士 青木 朗 (外3名)

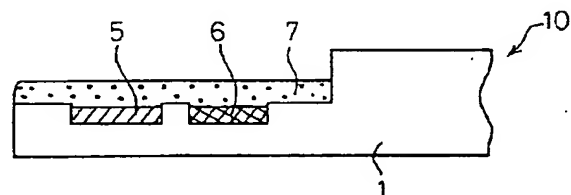
(54)【発明の名称】 酸化物半導体ガスセンサ

(57)【要約】

【目的】 酸化物半導体ガスセンサに関し、ヒータを使用しなくても済み、雰囲気ガス温度の高低や雰囲気のリッチ・リーンにかかわらず広い温度範囲で安定にセンサを作動させることができ、しかもサーミスタ素子を一体焼成できる耐久性にすぐれた酸化物半導体ガスセンサを提供することを目的とする。

【構成】 雰囲気ガスの酸素分圧に応じて抵抗値が変化する金属酸化物半導体からなる感ガス層5を基板1上に有してなり、かつセンサ素子に直列に温度補償用サーミスタ素子6を接続する形式の酸化物半導体ガスセンサであって、前記温度補償用サーミスタ素子がn型酸化物半導体とp型酸化物半導体の混合物から形成されているように構成する。

本発明のチタニア酸素センサ



1...アルミナ基板

5...チタニア厚膜

6...サーミスタ用厚膜

7...トラップ層

10...センサ素子

1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 雰囲気ガスの酸素分圧に応じて抵抗値が変化する金属酸化物半導体からなる感ガス層を基板上に有してなり、かつセンサ素子に直列に温度補償用サーミスタ素子を接続する形式の酸化物半導体ガスセンサであって、前記温度補償用サーミスタ素子がn型酸化物半導体とp型酸化物半導体の混合物から形成されていることを特徴とする酸化物半導体ガスセンサ。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は酸化物半導体ガスセンサに関し、さらに詳しく述べると、雰囲気ガスの酸素分圧に応じて抵抗値が変化する金属酸化物半導体、例えばチタニアなどからなる感ガス層を基板上に有してなる酸化物半導体ガスセンサに関する。本発明のガスセンサは、センサ素子に直列に温度補償用サーミスタ素子を接続する形式を採用している。本発明のガスセンサは、特に自動車の排ガス中の酸素濃度を測定するための自動車用酸素濃度センサとして有利に用いることができる。

## 【0002】

【従来の技術】周知の通り、自動車用の排ガスセンサあるいは特に酸素センサとしてはいろいろな構造のものが提案されている。U字管型（バルク型）、板状型及び膜状型の3タイプが典型的な構造であり、特に最近では、ヒータを内蔵して低温活性を向上させ、かつ構造を簡単にした板状、膜状のセンサが開発される傾向にある。

【0003】従来の厚膜積層型チタニア酸素センサは、例えば、図8（A）及び（B）に示すような構造を有することができ、また、ここで、図8（B）は、図8（A）の線分A-Aにそった断面図である。このセンサ素子20は、センサ素子の温度をコントロールするためのヒータ22を内蔵したアルミナ基板21からなり、また、その先端に位置する感応部は、チタニアの抵抗を測定するための白金電極23及び24、そしてチタニア粉末と有機バインダを混合して得たペーストを塗布焼成したものからなる感ガス層25を支承している。また、白金電極23及び24は白金リード線28に接続されている。ここで、アルミナ基板21にヒータ22が内蔵されているのは、チタニアの抵抗値は酸素分圧だけでなく温度に対しても強い依存性を示すので、ヒータによって正確な温度制御をする必要があるからである。

【0004】図8に示したチタニア酸素センサを使用して酸素濃度を測定する場合には、通常、図9に示すような動作回路が用いられる。すなわち、チタニア抵抗とセンサの外部にある基準抵抗（固定抵抗）とを直列に接続し、基準抵抗の両端に加わる電圧変化によりリッチリーンの判断を行う。図示の動作回路で、電圧の印加はDC電源29を用いて行われる。しかし、このような形で酸素濃度の測定を行うと、チタニア抵抗の温度依存性が図10に示されるように大（すなわち、温度による抵抗の変

2

化が大）であるために、作動温度範囲が約 350～400 °C しかなく自動車の排ガス温度範囲（約 400～900 °C）の全範囲でセンサを作動させることが困難である。また、たとえセンサが作動すると仮定しても、センサ作動温度の両端では図11に示すようにデューティ比（リッチとリーンの出力時間比；%）が大きすぎる結果となる。そのために、排ガス温度が低温である場合には内蔵ヒータで素子温度を上昇させる必要があるが、高温側は制御が不可能であり、なりゆきとなる。

10 【0005】加えて、もしも内蔵ヒータを使用した場合、センサの製造が繁雑となる、製造コストの増大を避けることができない、などの追加の問題もでてくる。ここで、Esperらは、1979年のSAE大会で、ヒータ不要の方式を発表した(M.J.Esper et al. : SAE Meeting, Detroit, Michigan, Feb.～Mar. 1979, Paper No.790140)。この方式は、成書「自動車セラミックス」の124～125頁に記載の説明によると、チタニアの酸素センサ素子に直列に温度補償用のサーミスタ素子を接続するものである。さらに詳しく述べると、この方式は、チタニア酸素センサの温度特性を補償するために、排ガス雰囲気から遮断したチタニアサーミスタ素子をセンサ素子とは別に設けることを特徴とする。しかし、このヒータ不要の方式にもいくつかの問題がある。例えば、チタニアサーミスタ素子を排ガス雰囲気から遮断するには、サーミスタとなるチタニア素子とその焼成後にガラス等でシールする必要があるけれども、このシールが完全になされていないと、サーミスタ素子自体が排ガス雰囲気（リッチリーン）で抵抗変化をおこし、センサ出力においてノイズとなって現われてくる。また、たとえ良好にガラスシールができたとしても、センサの使用中に熱衝撃により割れたり、あるいはガラスの抵抗がノイズとなったりする問題がある。

## 【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、したがって、従来の技術の問題点を有しない酸化物半導体ガスセンサ、さらに詳しく述べると、ヒータを使用しなくても済み、雰囲気ガス温度の高低や雰囲気のリッチリーンにかかわらず広い温度範囲で安定にセンサを作動させることができ、しかもサーミスタ素子を一体焼成できる耐久性にすぐれた酸化物半導体ガスセンサを提供することにある。

## 【0007】

【課題を解決するための手段】上記した目的は、本発明によれば、雰囲気ガスの酸素分圧に応じて抵抗値が変化する金属酸化物半導体からなる感ガス層を基板上に有してなり、かつセンサ素子に直列に温度補償用サーミスタ素子を接続する形式の酸化物半導体ガスセンサであって、前記温度補償用サーミスタ素子がn型酸化物半導体とp型酸化物半導体の混合物から形成されていることを特徴とする酸化物半導体ガスセンサによって達成するこ

50

とができる。

【0008】本発明においてサーミスタ素子の材料として用いられるn型酸化物半導体とp型酸化物半導体の混合物は、雰囲気ガスに対し相反する特性を備えるものであり、また、センサ素子の焼成後にこのサーミスタ素子をセンサ素子に後付けすることが好ましい。本発明の実施において有用なn型酸化物半導体及びp型酸化物半導体は、それぞれ、以下に列挙するようなものである。

n型酸化物半導体： $\text{MgFe}_2\text{O}_4$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ 、 $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ など。

p型酸化物半導体： $\text{MgCr}_2\text{O}_4$ 、 $\text{ZnCr}_2\text{O}_4$ 、 $\text{NiCr}_2\text{O}_4$ など。

【0009】本発明のガスセンサにおいて、その感応部は、前記した通り、基板とその上方に施された感ガス層とからなる。感応部は、この技術分野において一般的に用いられているいろいろな形状を有することができ、但し、感応部の基板は、好ましくは、アルミナなどの材料から構成し、また、感ガス層は、好ましくは高温還元雰囲気中に強いチタニアから構成する。しかし、必要に応じて、例えば、前記したn型酸化物半導体又はp型酸化物半導体から感ガス層を構成してもよい。感ガス層の上方には、排ガス中の付着物（鉛化合物等）を捕捉してセンサの耐久性を向上させたり、感ガス層を保護したりする等の目的のため、従来一般的に行なわれているように、さらにトラップ層を設けることが推奨される。トラップ層の材料としては、感ガス層と同じチタニア、又はアルミナ等をあげることができる。

【0010】さらに、必要に応じて、感ガス層とトラップ層の中間に、排ガス中の未燃焼の可燃性ガス（HC、 $\text{H}_2$ 、COなど）を燃焼させるための反応層を介在させてもよい。なぜなら、排ガス中に未燃焼の可燃性ガスがあった場合、それらのガスが感ガス層内で燃焼し、層内の部分的な高温化とそれによるチタニア抵抗の変化を惹起するのを防止するのに有効である。この反応層は、非常に焼結性の悪い材料から構成することが好ましく、適当な材料として、以下のものに限定されるわけではないけれども、アルミナ、マグネシア、ジルコニア、スピネルなどをあげることができる。

【0011】本発明のガスセンサは、前記したように、排ガス中の酸素濃度を測定するために有利に用いることができるけれども、必要に応じてその他のガス中の酸素濃度あるいはその他の成分の濃度を測定するために利用することができる。

【0012】

【作用】本発明のチタニア酸素センサを使用して酸素濃度を測定する場合には、図2に示すような動作回路が用いられる。すなわち、チタニア抵抗とセンサの内部にある基準抵抗（上記サーミスタ）とを直列に接続し、基準抵抗の両端に加わる電圧変化によりリッチーリーンの判断を行う。図示の動作回路で、電圧の印加はDC電源9を用いて行われる。理解されるように、この動作回路の

場合、前記した図9の従来の動作回路とは異なって、基準抵抗をサーミスタ素子として可変するものである。

【0013】本発明は、前記した通り、そのサーミスタ素子のサーミスタ材料としてn型酸化物半導体とp型酸化物半導体の混合物を用いることを特徴とするものである。n型酸化物半導体はリーン時（酸素過剰時）には高抵抗を示し、反対にリッチ時（酸素不足時）には低抵抗を示す。p型酸化物半導体は逆にリーン時に低抵抗を示し、リッチ時に高抵抗を示す。これらの2種類の酸化物半導体を混合すれば、リッチ雰囲気でもリーン雰囲気でも雰囲気の影響を受けないで安定した抵抗のサーミスタ材料を得ることができる。したがって、この材料をサーミスタとして使用すれば、前記のような不都合をひきおこすガラスシールなどを使用する必要がなく、耐久性の良好な基準抵抗用サーミスタを簡単にセンサ素子に組み込むことができる。

【0014】

【実施例】図1は、本発明による酸化物半導体ガスセンサの好ましい一例をチタニア酸素センサを例にとって断面で示したものである。センサ素子10は内蔵ヒータを有しないアルミナ基板1からなり、その感応部には、図示される通り、感ガス層として作用し得るチタニア厚膜5及びサーミスタ素子として作用し得るサーミスタ用厚膜6が埋封されており、かつトラップ層7で包み込まれている。なお、このチタニア酸素センサの動作回路は図2を参照して前記した。

【0015】図1のチタニア酸素センサは、例えば、次のようにして製造することができる。まず、図3に示すように、ドクタブレード法で成形した厚さ300 $\mu\text{m}$ のアルミナグリーンシート11上にスクリーン印刷法を用いて白金電極3及び4を図示の電極パターンで形成する。次いで、図4に示すように、白金電極形成後のアルミナグリーンシート11上に、センシング素子用キャビティ15及び基準抵抗サーミスタ用キャビティ16をそれぞれ窓枠状に打ち抜いた窓枠シート13とカバーシート14を順に積層圧着する。その際、白金リード線8の先端を白金電極3及び4に接続しておく。次いで、得られた積層体を500 $^{\circ}\text{C}$ まで加熱してグリーンシート中のバインダを脱脂し、さらに1500 $^{\circ}\text{C}$ で焼成を行う。図5に先端部の構成を示すアルミナ基板が得られる。

【0016】アルミナ基板の形成後、センシング素子の形成を行う（図示せず）。純度99.9%のチタニア粉末に白金-ロジウム触媒を担持し、有機溶媒と混合してペースト状にする。このペースト状物を前記アルミナ基板のセンシング素子用キャビティの中に厚さ200 $\mu\text{m}$ で塗布する。引き続きサーミスタ素子を作り込む。n型酸化物半導体である $\text{MgFe}_2\text{O}_4$ 粉末とp型酸化物半導体である $\text{MgCr}_2\text{O}_4$ 粉末を等モル量で混合し、この混合粉末に有機溶媒を混合してペースト状とする。このペースト状物を前記アルミナ基板の基準抵抗サーミスタ用キャビティに

厚さ 200 $\mu$ m で塗布する。次いで、この基板を1200°Cで2時間にわたって焼成した後、排ガス中の付着物を捕捉するためのトラップ層を形成するため、白金-ロジウム触媒を担持したアルミナペーストを厚さ 100 $\mu$ m で塗布した後に1100°Cで2時間にわたって焼成する。このようにして形成されるセンサ素子の断面は図1に示す通りである。

【0017】上記のようにして製造したチタニア酸素センサでは、従来のそれのように基準抵抗の値を一定値とするのではなくて、基準抵抗の値が図6のようにチタニアのリーク抵抗とリッチ抵抗の中間の値になるように、図5に示す $L_1$ と $L_2$ の長さを調整すればよい。このセンサのデューティ比特性を図7に示す。図7のグラフから理解されるように、本発明によれば、従来のセンサの特性(図11)に比べて広い温度範囲で非常に安定な特性が得られる。

【0018】

【発明の効果】チタニア抵抗の温度依存性は極めて顕著であるために従来のガスセンサではヒータを併用していたが、本発明のガスセンサでは、チタニア抵抗の温度依存性が無視し得る程度に小さいので、ヒータを併用する必要がない。したがって、本発明では、ヒータをコントロールする回路が不要になるばかりか、センサ素子も小型化でき、製造コストは大幅に低減できる。さらに、本発明では、サーミスタが雰囲気ガスに曝露されても、互いの特性が相殺されるため、センサ素子に雰囲気ガスに原因する影響を与えなくて済み、また、精度の高い計測をシール性を考慮しないで(ガラスシール等を使用しないで)達成することができる。

【図面の簡単な説明】

\*30

\*【図1】本発明のチタニア酸素センサの構造を示す断面図である。

【図2】本発明のチタニア酸素センサの動作を示す回路図である。

【図3】センサ用の白金電極の形成を示す平面図である。

【図4】センサ用のアルミナ基板の形成を示す斜視図である。

【図5】図4のアルミナ基板の先端部を示す平面図である。

【図6】本発明のセンサにおけるチタニア抵抗の温度依存性を示すグラフである。

【図7】本発明のセンサにおけるデューティ比の温度依存性を示すグラフである。

【図8】従来のチタニア酸素センサの構造を示す平面図(A)及び断面図(B)である。

【図9】従来のチタニア酸素センサの動作を示す回路図である。

【図10】従来のセンサにおけるチタニア抵抗の温度依存性を示すグラフである。

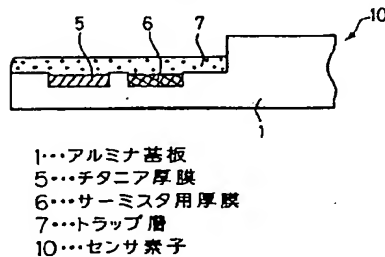
【図11】従来のセンサにおけるデューティ比の温度依存性を示すグラフである。

【符号の説明】

- 1…アルミナ基板
- 5…チタニア厚膜
- 6…サーミスタ用厚膜
- 7…トラップ層
- 9…DC電源
- 10…センサ素子

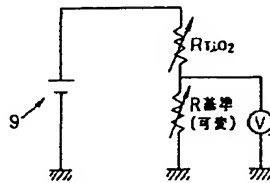
【図1】

本発明のチタニア酸素センサ



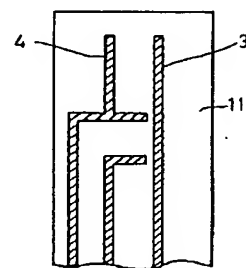
【図2】

チタニア酸素センサの動作回路



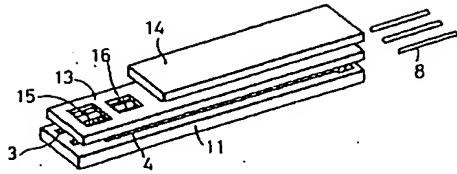
【図3】

白金電極の形成



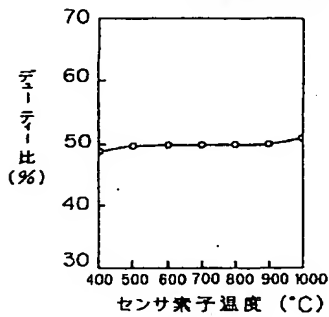
〔図4〕

アルミナ基板の形成



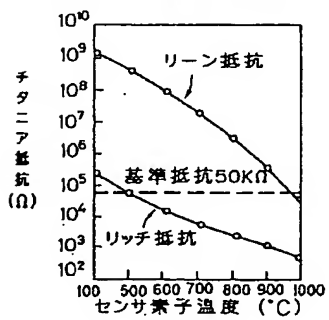
〔図7〕

デューティ比の温度依存性



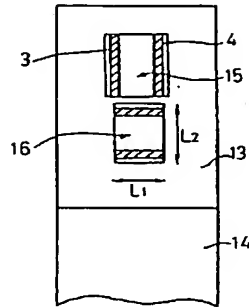
〔図10〕

チタニア抵抗の温度依存性



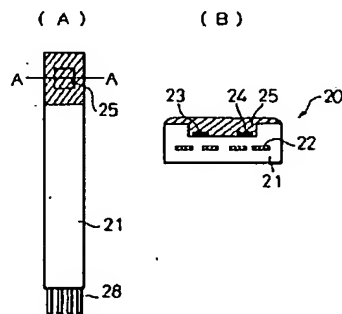
〔図5〕

アルミナ基板の先端部



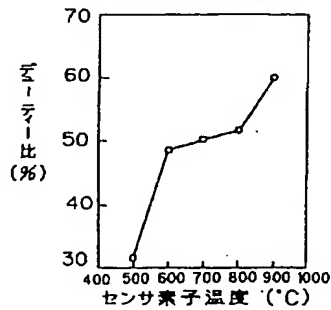
〔図8〕

従来のチタニア酸素センサ



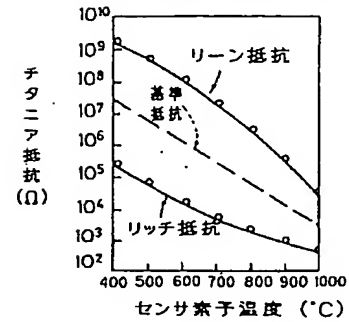
〔図11〕

デューティ比の温度依存性



〔図6〕

チタニア抵抗の温度依存性



〔図9〕

チタニア酸素センサの動作回路

